Die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glukose oder d-Galaktose

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rachil Pinczuk

aus Lodz (Polen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glukose oder d-Galaktose

---

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rachil Pinczuk

aus Lodz (Polen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. A. L. Bernoulli und Privatdozent Dr. Fr. Bürki.

Basel, den 1. Juli 1930.

Prof. Dr. H. Zörnig
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII
Fasciculus Sextus.

Meinem hochverehrten Lehrer
PROFESSOR AUG. L. BERNOULLI
in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544312_0034

Die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glucose oder d-Galaktose

I. Problemstellung und bisherige Untersuchungen anderer Autoren.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von kolloiden Goldlösungen aus Gold(III)chlorwasserstoffsäure (Tetrachloroaurisäure) in ihrer Abhängigkeit von Natur und Konzentration des anzuwendenden Reduktionsmittels und von der Konzentration der anfänglich im Reaktionsgemisch vorhandenen Gold(III)chlorwasserstoffsäure zu untersuchen. Wir legten besonderen Wert darauf, nur solche Messmethoden zur Bestimmung der Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit anzuwenden, welche keinerlei spezielle Voraussetzungen über die physikalische und chemische Beschaffenheit des entstehenden Goldhydrosols in ihrer Anwendung bedingen sollten. Wir zogen es deswegen vor, nicht die Änderung der Goldkonzentration im Hydrosol, und auch nicht die Menge der jeweils zur Zeit noch vorhandenen Tetrachloroaurisäure messend zu verfolgen, sondern die Änderung der Konzentration des Reduktionsmittels als Funktion der Zeit, und zwar nach Möglichkeit mittels einer optischen Präzisionsmethode.

Ferner haben wir es absichtlich vermieden, unsern Reaktionsgemischen von vornherein durch Zusatz von kolloid gelösten Goldkeimen einen katalytischen Antrieb zu geben, sondern es sollte unter Reaktionsbedingungen mit relativ geringer Reaktionsgeschwindigkeit, also langen Reaktionszeiten, gearbeitet werden, um eine möglichst genaue Kenntnis der Art der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von Zeit und Anfangskonzentration des Reduktionsmittels zu gewinnen.

Als erster hat *Björnstahl*[1]) im Jahre 1921 seine Bestimmungen von Bildungsgeschwindigkeiten von Goldhydrosolen mitgeteilt; er reduzierte mit Wasserstoffperoxyd und ermittelte die Bildungsgeschwindigkeit der Goldhydrosole durch Messung der Änderung der magnetischen Doppelbrechung.

Durch die Monographie „Das kolloidale Gold" von *R. Zsigmondy* und *P. A. Thiessen*[2]) ist ferner eine bisher nicht publizierte Untersuchung von *Zsigmondy* und *Reitstötter*[3]) über die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von Goldhydrosolen unter Verwendung von Formaldehyd und Kaliumcarbonat als Reduktionsmittel bekannt geworden. Die Autoren fanden, dass durch Vermehrung des Reduktionsmittels und ebenso durch Steigerung der Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit eine bedeutende Erhöhung erfährt. Desgleichen bewirkte der Zusatz von Goldkeimen eine erhebliche Steigerung derselben. Sie schreiben ferner: „Sehr auffällig ist der rapide Verlauf der Reduktion in der zweiten Hälfte des Prozesses, der trotz der abnehmenden Konzentration an gelöstem Goldsalz und trotz der während der Reduktion erfolgenden Temperaturerniedrigung stets zu beobachten ist". Alle Messungen des Reaktionsverlaufs geschahen auf kolorimetrischem Wege durch Vergleich mit Goldhydrosol-Standardlösungen bekannter Konzentration.

Bei den Messungen von *Zsigmondy* und *Reitstötter* handelte es sich nach den bei *Zsigmondy* und *Thiessen*[4]) mitgeteilten Daten und Kurvenbildern ausschliesslich um sehr rasch verlaufende Reaktionen, deren Gesamtreaktionsdauer jeweils nur ein bis zwei Minuten betrug.

II. Experimenteller Teil.

1. Prinzip der Methode zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glucose oder d-Galaktose.

Wir haben die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen messend verfolgt, zwar mit Hilfe polarimetrischer Bestimmungen, indem wir die Änderung der optischen Drehung der als Reduktionsmittel der Tetrachloroaurisäure dienenden optisch aktiven Zucker nach bekannten Zeitintervallen feststellten. Unsere Methode war also im Prinzip dieselbe, welche *Wilhelmy*[5]) bei seinen klassischen Untersuchungen über die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers angewandt hat.

Als Reduktionsmittel verwendeten wir nach *Vanino* und *Leidler*[6]) einerseits d-Glucose, andrerseits d-Galaktose. Wir haben gerade

[1]) Phil. Mag. **42**, 358 (1921).
[2]) Leipzig, Akad. Verlagsges., 1925.
[3]) l. c. S. 91.
[4]) l. c. S. 90—93.
[5]) *Wilhelmy*, Ann. Physik u. Chemie (Pogg.) **81**, 413 (1850).
[6]) *L. Vanino*, Kolloid-Z. **2**, 51 (1907). — *P. Leidler*, Kolloid-Z. Suppl. I, 1.

diese beiden Hexosen gewählt, weil sie leicht in grosser Reinheit zu beschaffen sind und weil wir wegen des deutlichen Unterschiedes in der Oxydierbarkeit dieser beiden Zucker auch eine deutlich verschiedene Grösse der Reduktionsgeschwindigkeit derselben gegenüber der Tetrachloroaurisäure erwarten durften, was sich auch bestätigt hat. Bekanntlich ist nach *Votocek* und *Nemecek*[1]) Galaktose durch Bromwasser wesentlich rascher zu Galaktonsäure oxydierbar als die d-Glucose zu der entsprechenden d-Gluconsäure. Auch gegenüber Tetrachloroaurisäure, wo es sich also ebenfalls um eine saure Oxydation der betreffenden Hexosen handelt, erweist sich, wie unten zahlenmässig bewiesen wird, dass d-Galaktose etwa sechsmal so schnell oxydiert wird, also sechsmal so schnell die Aurichlorwasserstoffsäure zu Goldhydrosol reduziert, wie d-Glucose.

Wir sind so vorgegangen, dass wir jeweils nach Intervallen von zwei Stunden Proben von zwei Litern aus dem im Thermostaten befindlichen Reaktionsgemisch, welches Tetrachloroaurisäure und den betreffenden Zucker, beide in sehr geringer Konzentration, enthielt, entnommen haben. Die grosse Verdünnung war notwendig, weil nur so stabile Goldsole entstehen können. Dabei war aber die Änderung des Drehwerts mindestens um eine Zehnerpotenz zu klein, um in dieser vorliegenden Konzentration direkt polarimetrisch gemessen zu werden. Wir haben daher sofort nach Entnahme der Probe durch Zusatz von Kochsalzlösung das kolloide Gold zur Koagulation gebracht, durch Eindampfen auf ein vierzigmal kleineres Volum eingeengt, das ausgeschiedene Gold abfiltriert und dann bei dieser vierzigfach erhöhten Konzentration der drehenden Substanz polarisiert.

Man wird einwenden, dass die Möglichkeit bestehen bleibt, dass während des Eindampfens trotz der Koagulation des bisher gebildeten kolloiden Goldes sich neue Goldkeime bilden oder schon vorhandene weiter durch neuerdings reduziertes Gold vergrössern könnten. Die Befunde von *Hiege*[2]), dass schon bei Gegenwart von nur sehr wenig Kaliumchlorid, Kaliumbromid oder Kaliumjodid bei der Goldreduktion mit dem äusserst rasch wirkenden Formol nur sehr feinteilige Goldhydrosole entstehen, das Wachstum vorhandener Keime also durch Alkalihalogenid stark gebremst wird, und ebenso der Befund von *Zsigmondy*[3]), dass Alkalihalogenide das Wachstum der Keime verzögern, liess bei unsern sowieso sehr träge verlaufenden Reduktionen erwarten, dass das Alkalichlorid Kochsalz die weitere Goldreduktion während des Eindampfens weitgehend zum Stillstand bringen werde.

Immerhin musste dieser Punkt experimentell genau nachgeprüft werden. Das ist von uns geschehen und wie die weiter unten mitgeteilten

---

[1]) *E. Frankland Armstrong;* Die einfachen Zuckerarten, Berlin 1913, S. 40.
[2]) Diss. Göttingen 1914, S. 35.
[3]) *Zsigmondy* u. *Thiessen*, l. c. S. 31.

Befunde einerseits beim sofortigen Zusatz von Kochsalz zur Zeit Null und andrerseits z. B. nach vier Stunden Reaktionszeit bei verschiedenen Goldkonzentrationen, und endlich (Abschnitt 6) Kochsalzzusatz nach vier Stunden und dann weiteres Erhitzen im Thermostaten zeigen, konnten wir beweisen, dass die betreffenden Drehwerte, also auch der Gehalt an Reduktionsmittel, absolut konstant bleiben, und dass somit Natriumchlorid die Reduktion spontan abstoppt.

Ferner zeigte sich, dass für verschiedene Proben mit gleichlanger Reaktionsdauer der nach dem Eindampfen gemessene Drehwert sich genau gleich gross ergab, ganz unabhängig sowohl von der Zeitdauer des Absitzens des Koagulats, als auch ganz unabhängig von der Geschwindigkeit des Eindampfens, die in einigen Proben noch durch mechanische Absaugung des Wasserdampfs gesteigert worden war.

Somit war es möglich, die Proben dank ihrem Kochsalzzusatz nach dem Absitzenlassen und Abfiltrieren des ausgeschiedenen metallischen Goldes, trotzdem sie noch unveränderte Tetrachloroaurisäure neben dem betreffenden Zucker enthielten, weitgehend einzudampfen. In der Regel wurde bei unsern Versuchen die Konzentration auf das Vierzigfache erhöht durch Eindampfen, wodurch es möglich wurde, die Änderung der Drehung als Mass für die umgesetzte Zuckermenge polarimetrisch mit grosser Genauigkeit zu messen.

2. Messinstrumente, Apparate und Ausgangsmaterialien.

Für die Durchführung der polarimetrischen Bestimmungen stand ein Präzisionspolarimeter von *Schmidt & Haensch* (Berlin) mit verstellbarem *Lippich*'schen Halbschatten-Polarisator zur Verfügung, dessen Positionskreis die Stellung des Analysator-Nicols auf 0,01 Bogengrad genau abzulesen erlaubte. Als Lichtquelle diente das durch Filter gereinigte Natriumlicht einer monochromatischen Beleuchtungslampe von *Fuess* in Steglitz. Die optische Rohrlänge war zwei Dezimeter.

Alle verwendeten Glasgefässe waren von *Schott* in Jena. Sie wurden vor dem Gebrauch mehrstündig im Dampfstrom behandelt und dann mit Alkohol und Äther nachgespült und in der Wärme getrocknet.

Um die Kolben, in denen die Reduktion vor sich gehen soll, von etwa zufällig hineingelangten Goldkeimen zu befreien, wurden dieselben vor der Dampfreinigung noch mit heissem Königswasser behandelt. Als Thermostat diente ein elektrisch beheizter Trockenschrank mit Thermoregulator von *Heraeus*, in welchen ein Kolben mit 8 Liter Reaktionsgemisch eingestellt wurde. Die unten angegebenen konstanten Reaktionstemperaturen sind an einem in das im Kolben befindliche Reaktionsgemisch eintauchenden, in $0{,}1^0$ eingeteilten Thermometer abgelesen worden.

Das zur Herstellung der Zucker- und der Tetrachloroaurisäurelösungen benötigte Leitfähigkeitswasser wurde durch nochmalige Destillation von bereits aus Metallapparaturen gewonnenem einfach destil-

liertem Wasser in einem inwendig versilberten Destillierapparat mit versilberter Kühlschlange jeweils unmittelbar vor Herstellung der betreffenden Lösungen gewonnen.

Die verwendeten Chemikalien, d-Glucose, d-Galaktose, Tetrachloroaurisäure und Kochsalz wurden in den reinsten erhältlichen Präparaten von *Schering-Kahlbaum* bezogen.

3. Die Reduktion mit d-Glucose und die zeitliche Änderung der Drehung bei verschiedenen Zuckerkonzentrationen.

Alle verwendeten Goldlösungen wurden derselben Standardlösung von 6 g Tetrachloroaurisäure, zum Liter gelöst, entnommen. Die verwendete Glucoselösung enthielt 10,63 g in 100 cm³ Lösung. Die Zuckerlösungen wurden vor dem Zusatz zum Reaktionsgemisch jeweils mindestens 48 Stunden, nach ihrer Herstellung gerechnet, bei konstanter Zimmertemperatur, um konstante Anfangsdrehwerte zu erhalten, stehen gelassen. Jede Charge des Reaktionsgemischs bestand aus 8 Liter Leitfähigkeitswasser plus 72 cm³ der obigen Tetrachloroaurisäurelösung mit 6 g im Liter, enthielt also total 0,4320 g Tetrachloroaurisäure. Diese Mischung wurde auf 80° erwärmt und hierauf als Reduktionsmittel mit 24 cm³ d-Glucoselösung von 10,63 Vol.-Proz., also mit 2,551 g Glucose versetzt. Das Gesamtvolum betrug somit 8,00 Liter plus 72 cm³ plus 24 cm³, total 8,096 Liter bei Zimmertemperatur. Diese Lösung wurde in dem mit Thermometer und einem als Luftkühler wirkenden Glasrohr von zirka 1 m Länge armierten, durch Kork verschlossenen Kolben in den Thermostatenschrank eingestellt.

Nach je zwei Stunden wurde jeweils ein Viertel dieser Lösung, also je 2,024 Liter, als Probe entnommen und darin durch Zusatz von 20 cm³ n. Kochsalzlösung das bis dahin gebildete kolloide Gold ausgefällt und zugleich durch den Zusatz an Alkalichlorid der Reduktionsvorgang abgestoppt, über Nacht stehen gelassen und dann eingedampft und mit Leitfähigkeitswasser auf 50 cm³ gestellt. Nach 10- bis 20-stündigem Absitzen wurde das ausgeschiedene Gold abfiltriert und im Polarimeter die Drehung dieser Lösung bestimmt. Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Drehwerte φ sind die Mittel aus je fünf Ablesungen. Die sich durch die Mittelbildung rechnerisch ergebenden Tausendstel sind absichtlich nicht aufgerundet worden, um die Güte der Koinzidenz der polarimetrischen Bestimmungen bei synchronen Werten aus verschiedenen, gänzlich voneinander unabhängigen Versuchsreihen zu zeigen.

Bei den ersten sechs Versuchsreihen wurden die möglichen vier Proben je nach 4, 6, 8 und 24 Stunden Reaktionszeit entnommen und mit Kochsalz abgestoppt. Durch eine Serie von weitern völlig analogen Versuchen wurden noch ergänzende Werte für zwei Stunden, sowie für 51 und 68 Stunden Reaktionsdauer bestimmt. Alle Versuche mit

d-Glucose als Reduktionsmittel und gleicher Anfangskonzentration sind in Tabelle 1 unter Beifügung der daraus für jeden untersuchten Zeitpunkt gebildeten Mittel der Drehwerte zusammengestellt.

Tabelle 1

Reaktionszeiten und Drehwerte bei 1,2756 g d-Glucose in 100 cm³.

Versuch	φ_0 $t = 0^h$	φ_1 $t = 2^h$	φ_2 $t = 4^h$	φ_3 $t = 6^h$	φ_4 $t = 8^h$	φ_5 $t = 24^h$	φ_6 51^h	φ_7 $t = 68^h$
1	1,333°	1,214°	—	1,130°	1,096°	1,080°	1,082°	1,084°
2		1,220°	1,198°	1,126°	1,096°	1,082°	—	
3		1,216°	1,172°	1,126°	1,096°	1,072°	-	
4		—	1,166°	1,126°	1,100°	1,082°	—	
5			1,112°	1,126°	1,102°	1,082°	—	
6		1,214°	1,160°	1,120°	1,100°	1,082°		
Mittelwert	1,333°	1,216°	1,168°	1,126°	1,098°	1,080°	1,082°	1,084°

Die in Tabelle 1 niedergelegten Versuchsergebnisse bei konstanter Temperatur von 83° und für alle Versuchsreihen gleichen Anfangskonzentrationen für d-Glucose und auch für die Tetrachloroaurisäure zeigen, dass

1. für gleiche Zeiten vom Beginn der Reaktion, also vom Zeitpunkt des Zusatzes des Reduktionsmittels Glucose an gerechnet, die Drehwerte φ bei den verschiedenen Versuchsreihen für 2, 6, 8 und 24 Stunden Reaktionszeit vollkommen übereinstimmen, derart, dass die Streuung weniger als ½% beträgt. Warum letztere gerade bei der Reaktionszeit von vier Stunden sowohl in dieser Versuchsserie, als auch bei den in Tabelle 2 niedergelegten Versuchen mit halb so grosser Glucose-Konzentration, nicht ganz so gut stimmen, entzieht sich unserer Kenntnis;

2. während die Drehung, wie zu erwarten, mit fortschreitender Reaktion zunächst schneller und nach und nach immer langsamer abnimmt, fallen die Drehwerte für die Zeiten von 24, 51 und 68 Stunden Reaktionsdauer zusammen. Die Änderung der Drehung wird somit Null und die Drehung bleibt weiterhin, trotzdem noch Überschuss an nicht reduzierten Goldverbindungen besteht, völlig konstant. Wir schliessen daraus, dass sich nach Erreichung eines gewissen von den Anfangskonzentrationen abhängigen Umsatzes mit der Zeit ein Gleichgewicht, charakterisiert durch konstante Drehung, einstellt.

Der für die vorliegende Anfangskonzentration von 24 cm³ Glucose-Zusatz, also 1,2756 g Glucose in 100 cm³ der eingedampften, im Verhältnis 40 : 1 konzentrierten und dann polarimetrisch gemessenen Lösung massgebende Anfangsdrehwert $\varphi_0 = 1{,}333°$ wurde berechnet aus dem Wert der spezifischen Drehung der Glucose $\alpha = 52{,}5°$ bei einer Rohrlänge L von 2 dm nach der Gleichung $\varphi_0 = \alpha \cdot c \cdot L/100$. Über die

Berechnung des an einer höhern Glucosekonzentration als Endwert gemessenen Drehwinkels für 68 Stunden, siehe weiter unten.

Um den Einfluss der Konzentration der Glucose bei konstanter Gold(III)chloridkonzentration auf Reaktionsgeschwindigkeit und Drehwert des stabilen Endzustandes kennen zu lernen, führten wir nach genau derselben oben beschriebenen Methode Bestimmungen mit halber Glucosekonzentration bei derselben Reaktionstemperatur von 83° durch. Auch hier wurden 8 Liter Leitfähigkeitswasser von ca. 80° Celsius mit der gleichen Menge wie früher von 72 cm³ unserer Tetrachloroaurisäurelösung mit 6 g im Liter versetzt, aber diesmal anstatt 24 cm³ nur 12 cm³, also halb so viel Glucoselösung von 10,63 g in 100 cm³ zugegeben. Es wurden ferner 12 cm³ Wasser zugesetzt, um das Gesamtvolum von 8,096 Liter wieder genau gleich gross zu haben, wie bei den Versuchen der Tabelle 1.

Auch diese Versuche wurden zunächst sechsfach parallel ausgeführt für je vier Proben bei den Zeiten 4, 6, 8 und 24 Stunden, worauf sich noch ergänzende Bestimmungsreihen für die Zeiten 2, 24 und 56 Stunden Reaktionszeit, sowie zwei Bestimmungen für die Zeit Null d. h. für Proben mit sofortigem Kochsalzzusatz anschlossen. Letztere ergaben mit den Werten 0,664° und 0,666°, im Mittel also 0,665° genau denjenigen Drehwert, der sich auch durch die Berechnung für die erwähnte Anfangskonzentration bei einer spezifischen Drehung von 52,50° ergibt.

Durch letztere Versuche ist zugleich direkt bewiesen, dass konform mit den Beobachtungen von *Zsigmondy* und *Hiege* Alkalichlorid die Möglichkeit der Bildung von kolloidalem Gold ausschliesst und dass somit unsre Methode einwandfrei ist.

Diese in Tabelle 2 niedergelegten reaktionskinetischen Versuche mit einer gegen Tabelle 1 nur halb so grossen Glucosekonzentration, bei gleichem Anfangsgehalt an Tetrachloroaurisäure führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt bei halber Anfangskonzentration der Glucose für gleiche Zeitpunkte auf die Hälfte[1]). Somit ist für beliebige gleiche Reaktionszeiten der beobachtete Drehwert der Anfangskonzentration der Glucose direkt proportional. Auch hier ändert sich die Drehung bis einschliesslich der Bestimmungen von 8 Stunden Reaktionszeit zuerst rasch, dann langsamer und erreicht einen konstanten Endwert der Drehung von 0,542°, wie unsre Bestimmungen für die Reaktionszeiten 24 und 56 Stunden einwandfrei beweisen.

2. Multipliziert man den hier bei halber Glucosekonzentration beobachteten Endwert der Drehung mit dem Faktor zwei, so ergibt sich mit 1,084° überraschenderweise genau der Endwert für die doppelte Konzentration, den wir für die Zeiten von 24, 51 und 68 Stunden

[1]) Daten hierzu in Tabellen 6 und 7, S. 1249.

(Tabelle 1) mit 1,080, 1,082 und 1,084 innert der Genauigkeitsgrenze der polarimetrischen Messung früher gemessen hatten. Wir finden somit die Regel für die Reduktion von Tetrachloroaurisäure mittelst Glucose, dass der einem Gleichgewicht entsprechende Grenzwert der Drehung unter sonst gleichen Bedingungen der Anfangskonzentration der Glucose im Reaktionsgemisch exakt proportional ist, also für beliebige Glucose-Anfangskonzentrationen berechnet werden kann.

Tabelle 2.

Reaktionszeiten und Drehwert bei 0,6378 g Glucose in 100 cm³

Versuch	φ_0 t 0h	φ_1 t 2h	φ_2 t 4h	φ_3 t – 6h	φ_4 t 8h	φ_5 t – 24h	φ_6 t 56h
1	0,664°	0,602°	0,572°	0,564°	0,550°	—	0,542°
2	0,666°	0,610°	0,566°	0,564°	0,552°	0,545°	—
3		0,606°	—	0,564°	0,546°	0,540°	—
4		0,602°	0,572°	0,562°	0,554°	0,540°	—
5			0,584°	0,560°	0,546°	0,542°	—
6			0,578°	0,564°	0,552°	0,542°	—
Mittelwert	0,665°	0,605°	0,575°	0,563°	0,550°	0,542°	0,542°

Nach dem *Biot*'schen Gesetz lässt sich somit für das Gleichgewicht eine resultierende spezifische Drehung $\alpha_\infty = 100/L \cdot c$ berechnen. Sie ergibt sich aus Tabelle 1 wegen $\varphi_\infty = 1{,}082°$ zu $\alpha_\infty = 42{,}41°$ und aus den Versuchen mit halber Konzentration $\varphi_\infty = 0{,}542°$ in Tabelle 2 zu $\alpha_\infty = 42{,}49°$. Die beiden Werte fallen somit zusammen.

3. Reduktion mit Glucose bei verschiedener Goldkonzentration.

Wir stellten uns ferner die Aufgabe zu untersuchen, ob und in welchem Betrage eine erhebliche Steigerung der Konzentration der Tetrachloroaurisäure den Grenzwert der Drehung beim Gleichgewicht mit Glucose als Reduktionsmittel verschieben wird. Die nunmehr angewandte Goldkonzentration von 0,92985 g Tetrachloroaurisäure im Liter Reaktionsgemisch betrug reichlich das siebzehnfache der bei den frühern Versuchen nach Tabellen 1 und 2 verwendeten, während hier die Glucose-Konzentration mit 0,4668 g im Liter Reaktionsgemisch etwa dem anderthalbfachen der frühern Glucosekonzentration (Tab. 1) entsprach. Nach dem Eindampfen und Einengen der Zwei-Liter-Probe auf ein Volum von 50 cm³ befanden sich somit 0,9335 g oder 1,8670 g Glucose in 100 cm³, gegen 1,2756 g bei den frühern Versuchen nach Tabelle 1. Der hier beobachtete Endwert der Drehung nach 68 Stunden betrug $\varphi_\infty = 1{,}588°$.

Da wir aber nach den vorhergehenden Versuchen wissen, dass Anfangskonzentration der Glucose und Endwert der Drehung einander exakt proportional sind, so können wir auch hier auf den Drehwert der alten Glucosekonzentration von 1,2756 g in 100 cm³, Tab. 1, um-

rechnen und finden für den Grenzwert der Drehung bei der 17-fachen Goldkonzentration, aber der ursprünglichen Glucosekonzentration den Wert

$$\varphi_{2\infty} = \frac{\varphi_1 \cdot a_2}{a_1} = \frac{1{,}588 \times 1{,}2756}{1{,}867} = 1{,}084^0 \quad .$$

also wieder innert der Fehlergrenzen polarimetrischer Präzisionsmessung denselben Drehwert für das Gleichgewicht, trotz 17 mal grösserer Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure. Somit ist die Lage des Endwerts der Drehung und damit auch die Lage des Gleichgewichts bei den hier verwendeten Grössenordnungen der Konzentrationen ganz unabhängig von der Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure. Dagegen bleibt auch hier der Endwert der Drehung der Anfangskonzentration der Glucose genau proportional. Reduzieren wir für die drei verschiedenen von uns untersuchten Kombinationen der Anfangskonzentrationen von Glucose und Tetrachloroaurisäure den Endwert der Drehung auf dieselbe Glucosekonzentration nach Tabelle 1 mit 1,2756 g in 100 cm³, so wird in allen drei Fällen der reduzierte Grenzwert identisch (Tabelle 3).

Tabelle 3.

	Konzentration an Glucose		Konzentration der Tetrachloroaurisäure	φ_∞ beob.	φ'_∞ reduziert auf gleiche Konz. Glucose 1,2756%
	% im Polarimeter	% im Reduktionsgemisch			
I	1,2755	0,03189	0,0054	1,082°	1,082°
II	0,6378	0,01595	0,0054	0,542°	1,084°
III	1,8670	0,04668	0,0930	1,588°	1,084°

4. Reduktionsversuche mittelst d-Galaktose.

Um die Gültigkeit der bei der Reduktion mittelst d-Glucose gefundenen Gesetzmässigkeiten der Bildung von kolloiden Goldlösungen mittelst anderer Zucker weiter zu prüfen, führten wir eine den vorigen ganz analoge Serie von reaktionskinetischen Messungen mittelst d-Galaktose als Reduktionsmittel durch.

Für die erste Gruppe von vier Versuchsreihen wurden wieder je 8 Liter Leitfähigkeitswasser auf 80° erwärmt und zuerst mit 72 cm³ der Tetrachloroaurisäurelösung mit 6 g Gehalt im Liter und hierauf mit 24 cm³ einer d-Galactoselösung von 10,245 g in 100 cm³ versetzt. Nach 2, 4, 6 und 8 Stunden konstanter Erwärmung im Thermostatenschrank bei 83° wurden jeweils Proben von 2,024 Liter entnommen, mit 20 cm³ n. Kochsalzlösung koaguliert, über Nacht stehen gelassen, abfiltriert und nach dem Eindampfen auf 50 cm³ gestellt und polarisiert.

Die Resultate dieser Versuchsreihen sind in Tabelle 4 zugleich mit den daraus berechneten Mittelwerten und den, wie oben beschrieben, durch ergänzende Versuchsreihen ermittelten Drehungswerten für die Reaktionszeiten Null, 24 und 45 Stunden niedergelegt.

Eine weitere Serie von Versuchen mit der halben Konzentration an Galaktose, also nur 12 cm³ Galaktoselösung von 10,245% plus 12 cm³ Wasser zu dem wie oben identischen Goldgehalt von 72 cm³ plus 8 Liter Wasser ergab die in Tabelle 5 mitgeteilten Drehwerte.

Man erkennt zunächst, dass auch hier wieder mit wachsender Reaktionszeit die Drehwerte zuerst rascher, dann langsamer absinken und dass sie sich einem bestimmten konstanten Grenzwert $\varphi_\infty = 0{,}665^0$ bei der konzentrierteren und $\varphi_\infty = 0{,}333^0$ bei der verdünnteren Lösung nähern.

Tabelle 4.

Reaktionszeiten und Drehwerte bei 1,2294 g d-Galaktose in 100 cm³

Versuch	φ_0 $t = 0^h$	φ_1 $t = 2^h$	φ_2 $t = 4^h$	φ_3 $t = 6^h$	φ_4 $t = 8^h$	φ_5 $t = 24^h$	φ_6 $t = 45^h$
1	1,980°	1,572°	1,278°	1,082°	1,002°	0,662°	0,665°
2	1,974°	1,568°	1,274°	1,084°	1,006°	0,664°	—
3	—	1,568°	1,282°	1,084°	1,004°	0,668°	—
4	—	1,572°	1,276°	1,082°	1,006°	0,660°	—
Mittelwert	1,977°	1,571°	1,278°	1,083°	1,005°	0,664°	0,665°

Tabelle 5.

Reaktionszeiten und Drehwerte bei 0,6147 g d-Galaktose in 100 cm³

Versuch	φ_0 $t = 0^h$	φ_1 $t = 2^h$	φ_2 $t = 4^h$	φ_3 $t = 6^h$	φ_4 $t = 8^h$	φ_5 $t = 24^h$	φ_6 $t = 49^h$
1	0,988°	0,786°	0,640°	0,544°	0,502°	0,332°	0,333°
2	0,990°	0,784°	0,642°	0,542°	0,504°	0,334°	
3		0,786°	0,636°	0,540°	0,508°	0,332°	
4		0,788°	0,640°	0,540°	0,504°	0,336°	
Mittelwert	0,989°	0,786°	0,639°	0,541°	0,504°	0,333°	

Die Multiplikation des letztern Wertes mit dem reziproken Verhältnis 2 der beiden Konzentrationen ergibt 0,666°, also innert der Fehlergrenzen polarimetrischer Präzisionsmessung ist auch bei der Reduktion mittelst Galaktose der Grenzwert der Drehung beim erreichten Gleichgewicht streng proportional der Anfangskonzentration des als Reduktionsmittels verwendeten Zuckers. Aus den beiden beobachteten Grenzwerten der Drehung $\varphi_\infty = 0{,}665^0$ und $\varphi_\infty = 0{,}333$ berechnet sich die spezifische Drehung zu 27,10° und 27,18°.

Auch bei den Versuchen mit Galaktose wurde der eventuelle Einfluss einer wesentlich veränderten Anfangskonzentration der Tetra-

chloroaurisäure nachgeprüft, indem in 2 Liter Leitfähigkeitswasser 1,8967 g Tetrachloroaurisäure plus 0,6231 g Galaktose bei einer Temperatur von 80° Celsius gelöst und in den Thermostaten gebracht wurden. Nach 49 Stunden war ein Grenzwert der Drehung von 0,675° erreicht. Umrechnung auf gleiche Galaktose-Konzentration wie bei den Versuchen in Tabelle 4 ergibt einen reduzierten Grenzwert der Drehung von $\varphi_\infty = 0{,}675 \times 0{,}6147/0{,}6231 = 0{,}666°$, also in bester Übereinstimmung mit dem Mittelwert der Grenzdrehung nach 24 Stunden von 0,664°, beziehungsweise 0,665° nach 45 Stunden. Somit ist auch für die Reduktion mit Galaktose der dem Gleichgewicht entsprechende Grenzwert der Drehung trotz der rund 17 mal höhern Tetrachloroaurisäure-Anfangskonzentration der gleiche und die Lage des Gleichgewichts ist somit auch bei der Galaktose, wie vorher von uns für Glucose gefunden, unabhängig von der Anfangskonzentration an Tetrachloroaurisäure.

5. Beweis, dass die Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Um zu prüfen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit vom Anfangsgehalt an Tetrachloroaurisäure abhängig ist, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Zwei Liter Leitfähigkeitswasser wurden wie bei den Versuchen in Tabelle 4 mit 6 cm³ Galaktoselösung von 10,245%, jedoch nur mit 2 bis 3 mal so viel, also 12 cm³ statt wie früher 18 cm³ Tetrachloroaurisäure mit 6 g Gehalt im Liter und mit 12 cm³ Wasser versetzt. Nach vierstündiger Erwärmung im Thermostaten bei 83° und Koagulieren mit 20 cm³ Kochsalzlösung und Eindampfen auf 50 cm³ ergab sich in der ersten Probe eine Drehung von $\varphi_4 = 1{,}288°$ und in der zweiten genau gleich behandelten eine nahe übereinstimmende Drehung von $\varphi_4 = 1{,}268°$, also im Mittel eine solche von 1,278°. Durch Vergleich mit dem in Tabelle 4 bei doppelter Goldkonzentration und gleichem Gehalt an Galaktose ebenfalls nach derselben Reaktionsdauer von vier Stunden bestimmten Mittelwert von $\varphi_4 = 1{,}278°$, der damit genau zusammenfällt, folgt, dass für beliebige Reaktionszeiten und nicht etwa nur für den Grenzwert der Drehung die in gleichen Zeiten, vom Reaktionsbeginn an gerechnet, reduzierte Goldmenge ganz unabhängig ist von der Konzentration an Tetrachloroaurisäure und nur abhängt von der Anfangskonzentration der Galaktose.

6. Experimenteller Beweis, dass Kochsalzzusatz den Reduktionsprozess der Tetrachloroaurisäure nach beliebiger Reaktionszeit vollständig unterbindet.

Um zu zeigen, dass nicht etwa nur zu Beginn des Reduktionsprozesses, sondern zu beliebigen Zeiten, nachdem die Bildung kolloiden Goldes mitten in Gang ist, durch Kochsalzzusatz die weitere Reduktion zu kolloidem Gold sofort und vollständig abgestoppt wird, wurde

folgender Kontrollversuch durchgeführt: Zwei Liter Leitfähigkeitswasser versetzt mit 18 cm³ Tetrachloroaurisäurelösung von 6 g Gehalt im Liter plus 6 cm³ Galaktoselösung von 10,245% wurden bei 83° wieder wie nach Tabelle 4 im Thermostaten während vier Stunden erwärmt, dann n. Kochsalzlösung (20 cm³) zugesetzt und noch zwei Stunden im Thermostaten weiter erwärmt und hierauf in zwei Proben geteilt, eingedampft und je auf 50 cm³ gestellt.

Die erste der beiden Proben ergab im Polarimeter im 2 Dezimeter-Rohr eine Drehung von $\varphi_4 = 1{,}278^0$ und die zweite Probe eine solche von $\varphi_4 = 1{,}282^0$, im Mittel also $\varphi_4 = 1{,}280^0$. Nach den in Tabelle 4 niedergelegten Versuchsergebnissen mit Lösungen genau gleicher Zusammensetzung an Galaktose und Tetrachloroaurisäure war der entsprechende Mittelwert der Drehung nach ebenfalls vier Stunden Reaktionszeit bis zum Kochsalzzusatz $\varphi_4 = 1{,}278^0$, also innert der Fehlergrenzen polarimetrischer Messung damit identisch.

Damit ist bewiesen, dass das weitere Erwärmen im Thermostaten nach dem Kochsalzzusatz ohne jeden Einfluss auf den Drehwert ist und dass somit durch Kochsalzzusatz der Reduktionsprozess vollständig abgestoppt wird, so dass also die beobachteten Drehwerte nach dem Eindampfen dennoch exakt den im Zeitpunkt des Kochsalzzusatzes vorhandenen Zuckermengen im Reaktionsgemisch entsprechen.

Für die Reaktionszeit Null hatten wir bereits für Glucose bei der Anfangskonzentration von 0,6378 g im Liter, sowie für die beiden den Versuchen in Tabellen 4 und 5 entsprechenden Galaktose-Anfangskonzentrationen experimentell bewiesen, dass der Kochsalzzusatz jede Reduktion verhindert, indem auch dort jeweils die Drehwerte identisch mit denjenigen für Anfangskonzentration sich ergaben.

III. Theoretischer Teil.

7. Diskussion der polarimetrischen Ergebnisse.

Die in den mitgeteilten Tabellen 1—7 niedergelegten Resultate unserer polarimetrischen Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Reduktion von Tetrachloroaurisäure ohne Keimzusatz durch d-Glucose einerseits und durch d-Galaktose andrerseits führen zu folgenden Ergebnissen:

1. Trägt man die beobachteten Drehwerte φ als Ordinaten über der Reaktionszeit t in Stunden als Abszissen auf, so erhält man eine graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Reduktionsprozesse für Glucose und für Galaktose. Die Steigungstangente $d\varphi/dt$ an diese Kurve ist streng proportional (siehe S. 1242) der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeit dx/dt, welche bei beiden untersuchten Hexosen von relativ grossen Anfangswerten allmählich und vollkommen stetig nach Null absinkt und woraus folgt, dass bei beiden Hexosen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird (Figur 1 und 2).

2. Das Reduktionsvermögen der Galaktose ist ein sehr viel stärkeres als dasjenige der Glucose unter gleichen Konzentrationsbedingungen.

3. Die Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure ist bei den hier verwendeten Konzentrationen ganz ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Grösse des Endwerts der Drehung.

4. Die Enddrehung ist für beide untersuchten Hexosen exakt proportional der Anfangskonzentration des als Reduktionsmittel verwendeten Zuckers, also ist auch für beliebige Anfangskonzentrationen der Quotient $\varphi_\infty/\varphi_0 =$ constans.

d-Glucose

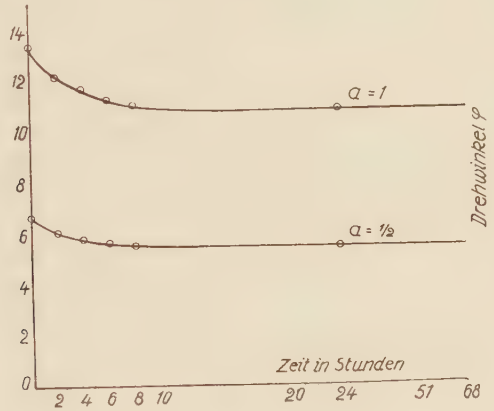

Fig. 1.

d-Galaktose

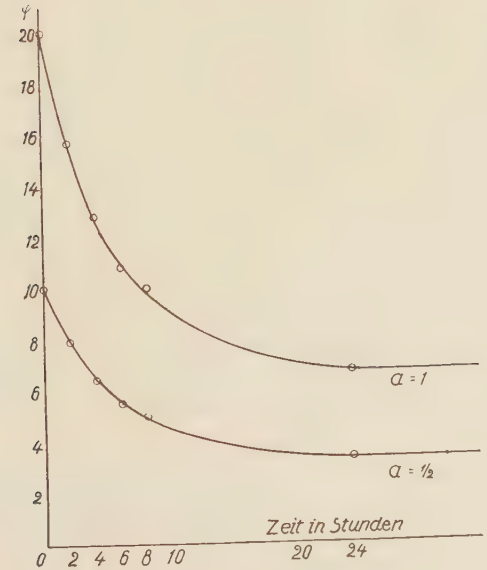

Fig. 2.

Tabelle 6.

Glucose $a'/a = 1/2$

Zeit	φ'	φ	$\varphi'/\varphi = a'/a$
0^h	0,6650	1,333	0,4989
2^h	0,6033	1,216	0,4961
4^h	0,575	1,168	0,4923
6^h	0,563	1,126	0,5000
8^h	0,550	1,098	0,5009
24^h	0,5418	1,080	0,5017

Mittelwert: $\varphi'/\varphi = 0{,}4983$
$a'/a = 0{,}5000$

Tabelle 7.

Galaktose $a'/a = 1/2$

Zeit	φ_1	φ	$\varphi'/\varphi = a'/a$
0^h	0,989	1,978	0,5002
2^h	0,786	1,571	0,5003
4^h	0,6395	1,278	0,5003
6^h	0,5415	1,083	0,5000
8^h	0,5045	1,005	0,5019
24^h	0,333	0,664	0,5015

Mittelwert: $\varphi'/\varphi = 0{,}5007$
$a'/a = 0{,}5000$

5. Die Endwerte der Drehung verhalten sich wie die zugehörigen Anfangskonzentrationen der verwendeten Zucker, also $\varphi_\infty'/\varphi_\infty = a'/a$.

6. Bildet man nach den Tabellen 6 und 7 für gleiche Reaktionszeiten t die Quotienten der Drehwerte für zwei verschiedene Versuchsreihen mit den ungleichen Anfangskonzentrationen a' und a desselben Zuckers, so wird innert der Grenzen der Messgenauigkeit exakt für jeden gemessenen Zeitpunkt t das Verhältnis der beobachteten Drehwerte gleich den Quotienten der zugehörigen Anfangskonzentrationen, also $(\varphi'/\varphi)_t = a'/a$. Wir haben für Glucose und Galaktose für je sechs Reaktionszeiten den zu erwartenden Wert $1/2$ mit den Extremwerten 0,4923 und 0,5017, im Mittel nach Tabelle 6 und 7 für Glucose 0,4983 und für Galaktose 0,5007 gefunden. Die Abweichung beträgt bei diesem Mittelwert weniger als 2 Promille vom geforderten Konzentrationsverhältnis 0,5000.

7. Hieraus folgt weiter, dass auch für beliebige gleiche Reaktionszeiten t bei beliebiger Anfangskonzentration a der Quotient Drehwert durch Anfangswert der Drehung, gleiche Temperatur vorausgesetzt, stets derselbe sein muss, so dass mithin stets für gleiche Zeiten t die

Beziehung φ/φ_0 = constans gilt. Somit muss auch die Drehungsdifferenz $(\varphi_0 - \varphi)/\varphi_0$ unabhängig von der Anfangskonzentration und konstant sein.

8. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Die im vorigen Abschnitt hervorgehobene Gültigkeit der Gleichung φ/φ_0 = constans für gleiche Reaktionszeiten und bei beliebiger Anfangskonzentration des betreffenden Zuckers gibt uns die Möglichkeit, auf einem unseres Wissens neuen Wege die Ordnung einer chemischen Reaktion, hier also der Reduktion von Tetrachloroaurisäure zu kolloidalem Gold mittelst Glucose oder Galaktose zu bestimmen.

Sind α und β die spezifischen Drehungen des angewandten reduzierenden Zuckers und seines Oxydationsproduktes und ferner wie oben φ die beobachtete Drehung zur Zeit t seit Beginn der Reaktion und φ_0 die Anfangsdrehung bei der Anfangskonzentration a des Zuckers und x die zur Zeit t umgesetzte und zur Reduktion verbrauchte Zuckermenge, so berechnet sich der Quotient der umgesetzten Zuckermenge zur Anfangskonzentration, also x/a, wie folgt:

$$\varphi = \frac{L}{100}[(a-x)\alpha + x\beta] \qquad \varphi_0 = \frac{L\,a\,\alpha}{100} \qquad \frac{x}{a} = \frac{\alpha}{\alpha-\beta}\left(\frac{\varphi_0-\varphi}{\varphi_0}\right) \quad \ldots \; 1)$$

Da aber die spezifischen Drehungen α und β konstante Werte für gegebene Temperatur und Wellenlänge haben, so ist somit der Quotient x/a exakt proportional $(\varphi_0 - \varphi)/\varphi_0$, also muss, weil nach unsern Beobachtungen stets für gleiche Zeiten bei beliebiger Anfangskonzentration das Verhältnis des beobachteten Drehwerts φ zur Anfangsdrehung φ_0 und somit auch $\left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_0}\right)$ identische Werte ergibt (Tabelle 8), auch der Quotient x/a für gleiche Zeiten t stets unabhängig von der Anfangskonzentration denselben Wert ergeben. Wir wollen nun beweisen, dass dieses Resultat eine notwendige und hinreichende Bedingung zur Bestimmung der Reaktionsordnung ergibt, auch dann, wenn die spezifischen Drehungen α und β selbst nicht bekannt sind.

Da, wie bereits hervorgehoben, die Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure die Drehwerte und folglich auch die umgesetzten Zuckermengen nicht beeinflusst, so kann in der reaktionskinetischen Gleichung ausschliesslich nur die Zuckerkonzentration und eventuell diejenige des Oxydationsprodukts vorkommen, aber nicht die Konzentration der Tetrachloroaurisäure. Also kommen nur „unechte“ erste, zweite oder höhere Ordnungen in Frage, entsprechend der Gleichung mit ganzzahligem Exponenten n für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

Tabelle 8.

Vergleich der relativen Drehung für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen a und a' nach gleichen Zeiten bei *d-Galaktose*.

$a = 1{,}2294$ g $\quad a' = \frac{1}{2}\, a = 0{,}6147$ g in 100 cm³

t	$\frac{\varphi_0 - \varphi}{\varphi_0}$	$\frac{\varphi_0' - \varphi'}{\varphi_0'}$	
0	—	—	—
2	0,2058⁰	0,2052⁰	$\varphi_0 = 1{,}9780^0$
4	0,3539⁰	0,3533⁰	—
6	0,4525⁰	0,4524⁰	$\varphi_0' = 0{,}9890^0$
8	0,4919⁰	0,4898⁰	—
∞	0,6643⁰	0,6633⁰	—

Zum Beispiel für eine Reaktion zweiter Ordnung wird für Serien mit verschiedenen Anfangskonzentrationen a und b an Zucker nach gleicher Reaktionszeit t, wenn x und y die dann bereits umgesetzten Zuckerkonzentrationen in den beiden Serien bedeuten, die Beziehung gelten:

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} = \frac{y}{b(b-y)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ 2)$$

Nach unsern Beobachtungen ist aber $(\varphi_0 - \varphi)/\varphi_0 = (\varphi_0' - \varphi')/\varphi_0'$ und somit wegen

$$\frac{x}{a} = \frac{\alpha}{\alpha - \beta}\left(\frac{\varphi_0 - \varphi}{\varphi_0}\right) \qquad \frac{y}{b} = \frac{\alpha}{\alpha - \beta}\left(\frac{\varphi_0' - \varphi'}{\varphi_0'}\right)$$

auch

$$\frac{x}{a} = \frac{y}{b} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ 3)$$

Mit Bedingung 3) ist aber Gleichung 2) nur in dem von vornherein ausgeschlossenen Spezialfall, dass die beiden Anfangskonzentrationen a und b identisch wären, vereinbar, und damit folgt aus unsern Beobachtungen, dass beide untersuchten Reaktionen keinesfalls bezüglich des als Reduktionsmittels verwendeten Zuckers von der zweiten Ordnung sein können.

Ganz analog lässt sich für die dritte und jede höhere Ordnung zeigen, dass sie sämtlich mit der aus unsern Versuchen folgenden Bedingung x/a gleich y/b absolut unvereinbar sind.

Für den noch frei bleibenden Fall einer Reaktion erster Ordnung folgt für gleiche Reaktionszeiten die Beziehung

$$kt = \ln \frac{1}{(1 - x/a)} = \ln \frac{1}{(1 - y/b)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ 4)$$

woraus man sofort ablesen kann, dass unsre empirische Bedingung x/a gleich y/b nicht nur mit Gl. 4) vereinbar, sondern dass sie eine notwendige und hinreichende Bedingung für das Eintreten einer Reaktion

erster Ordnung darstellt. Somit sind sowohl die Reduktion von Tetrachloroaurisäure mit Glucose wie mit Galaktose mindestens in den von uns untersuchten Konzentrationsgebieten (in Bezug auf die Hexosen) Reaktionen erster Ordnung.

9. Bestimmung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Um die konstanten spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten k für Glucose und Galaktose aus unsern polarimetrischen Messungen zu ermitteln, rechnen wir, da wir den Chemismus des Reduktionsprozesses nicht kennen, näherungsweise für den Grenzzustand konstanter Drehung mit einer mittleren spezifischen Drehung β, die wir, da der Grenzwert φ_∞ proportional mit der Anfangskonzentration a des verwendeten Zuckers und unabhängig von der angewandten Menge Tetrachloroaurisäure gefunden wurde, nach der Gleichung $\beta = 100\ \varphi/La$ bestimmen. Diese Werte sind bereits auf S. 1243 für Glucose zu 42,41° respektive 42,49° und für Galaktose auf S. 1245 zu 27,10° und 27,17° bemerkenswert konstant bestimmt worden, unabhängig von der Anfangskonzentration des betreffenden Zuckers. Zweckmässiger als mit den ausgerechneten spezifischen Drehungen α und β operieren wir direkt mit den beobachteten Drehwerten φ, φ_0 und φ_∞, indem wir aus den drei unabhängigen Polarimetergleichungen die spezifischen Drehungen α und β eliminieren und daraus $a/(a-x)$ ausrechnen:

$$\varphi = \frac{L}{100}[(a-x)\,\alpha + x\beta]$$

$$\varphi_\infty = \frac{L}{100}\,a\,\beta \qquad\qquad \frac{a}{a-x} = \frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty}$$

$$\varphi_0 = \frac{L}{100}\,a\,\alpha$$

Die nach den Gleichungen für die erste und für die zweite Reaktionsordnung berechneten Werte der Konstanten k_I und k_II sowie deren Mittelwerte, letztere umgerechnet auf natürliche Logarithmen, sind mit den beobachteten Drehwinkeln und Reaktionszeiten t für Glucose in Tabelle 9 und für Galaktose in Tabelle 10 je für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen a und a' gleich $\frac{1}{2}a$ zusammengestellt.

Wir finden zunächst das Resultat des vorigen Abschnitts, dass die zweite Reaktionsordnung nicht in Frage kommen kann, bestätigt, indem für beide Zucker die Grösse k_II stark von der Anfangskonzentration sich als abhängig erweist und ausserdem wächst besonders deutlich bei Glucose auch in jeder Beobachtungsreihe k rasch mit wachsender Zeit. Im Gegensatz hiezu ist die nach der Gleichung für die erste Reaktionsordnung berechnete Konstante k_I innert der nach den polarimetrischen Messungen zu erwartenden Genauigkeit, wobei $a/(a-x)$ der Quotient zweier relativ kleiner Differenzen ist, befriedigend konstant. Wesentlich ist, dass hier bei der Reaktion erster

Ordnung trotz der um 100% verschiedenen Anfangskonzentrationen dennoch die Mittelwerte jeder der beiden Serien mit den Werten z. B. 0,07971 und 0,07972 für Galaktose nur sehr wenig differieren.

Tabelle 9.

t	φ	$\frac{a}{a-x} = \frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty}$	$k_I = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$k_{II} = \frac{x}{ta(a-x)}$
		d-Glucose $a = 1{,}2756$ g in 100 cm³		
0	1,333°	—	—	
2	1,216°	1,8731	0,136	0,338
4	1,168°	2,9186	0,126	0,368
6	1,126°	5,7045	0,126	0,589
8	1,098°	15,6875	0,149	1,279
∞	1,082°	—	—	
		d-Glucose $a' = \frac{1}{2} a = 0{,}6378$ g in 100 cm³		
0	0,665°	—	—	—
2	0,603°	2,0164	0,152	0,797
4	0,575°	3,7272	0,143	1,069
6	0,563°	5,8571	0,129	1,314
8	0,550°	15,3750	0,148	2,842
∞	0,542°	—	—	—

Mittelwert: $k_I = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty} \right) = 0{,}3191$

Tabelle 10.

t	φ	$\frac{a}{a-x} = \frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty}$	$k_I = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$k_{II} = \frac{x}{ta(a-x)}$
		d-Galaktose $a = 1{,}2294$ g in 100 cm³		
0	1,978			
2	1,571	1,4487	0,0805	0,1825
4	1,278	2,1401	0,0826	0,2318
6	1,083	3,1360	0,0827	0,2896
8	1,005	3,8534	0,0732	0,2931
∞	0,665			—
		d-Galaktose $a' = \frac{1}{2} a = 0{,}6147$ g in 100 cm³		
0	0,9890			
2	0,7860	1,4481	0,0804	0,3661
4	0,6395	2,1403	0,0826	0,4638
6	0,5415	3,1463	0,0830	0,5819
8	0,5045	3,8251	0,0728	0,5744
∞	0,3330	—	—	

Mittelwert: $k_I = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty} \right) = 1{,}8356$

Dass wie bekannt Galaktose ein viel intensiver wirkendes Reduktionsmittel ist als Glucose ergibt sich aus den Mittelwerten, umgerechnet auf natürliche Logarithmen direkt zahlenmässig, indem der Wert $k_I = 1{,}8356$ für d-Galaktose rund sechsmal grösser von uns gefunden wurde als der Wert der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit $k_I = 0{,}3191$ für d-Glucose.

Curriculum vitae.

Ich, Rachil Pinczuk, wurde am 31. Januar 1905 in Bielsk (Polen), als Tochter des Kaufmanns Juda Pinczuk und seiner Gattin Fryda, geb. Brodacz, geboren.

Von 1913 bis 1924 besuchte ich das Humanistische Gymnasium J. L. Ab. in Lodz, an dem ich im Juni 1924, nach den gesetzlich vorausgegangenen Prüfungen, das Zeugnis der Reife erworben habe.

Im November 1924 begann ich mein Studium an der Universität Bern, wo ich bis April 1926 studierte. Seit April 1926 bin ich als ordentliche Studierende an der Fakultät Phil. II (Mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung) der Universität Basel immatrikuliert. Im Sommer 1927 habe ich die Vorprüfung in der anorganischen Chemie und der physikalischen Chemie und im Winter 1928 dieselbe in der organischen Chemie bestanden. Im November 1928 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli die vorliegende Dissertation, die ich im Mai 1930 zu Ende führen konnte. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Kurse und praktische Arbeiten folgender Herren Professoren und Dozenten.

In Basel: A. L. Bernoulli, F. Fichter, H. Rupe, Senn, R. Doerr, P. Ruggli, A. Schmid, F. Bürki, Büchner.

In Bern: Boltzer, F. Ephraim, Gawronsky, H. Greinacher, Ed. Fischer, Hugi, W. Kohlschütter, Tambor.

Ich möchte an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. L. Bernoulli, für seine sichere und mühevolle Leitung, seine vielen Ratschläge und sein stetes Wohlwollen meiner allerherzlichsten und dauernden Dankbarkeit Ausdruck geben.

Auch allen meinen übrigen Lehrern gilt mein aufrichtiger Dank, sowie auch dem I. Assistenten der Physikalisch-chem. Anstalt, Herrn Dr. Max Schenk, für seine Hilfe, die er während meiner Arbeit mir erwiesen hat.